

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-073937

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl. G03G 5/06

(21)Application number : 09-043170

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.1997

(72)Inventor : KURODA MASAMI
TSUTSUI AYAKO
TOMIUCHI YOSHIMASA
KAWATE KENJI

(30)Priority

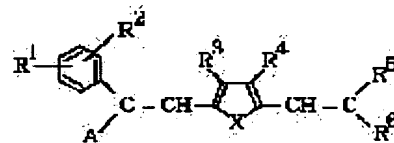
Priority number : 08184261 Priority date : 26.06.1996 Priority country : JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoreceptor which is highly sensitive and excellent in repeat stability as resistant to a long-time continuous use when loaded on an actual image forming device by using a specified furane or thiophene derivative as a charge transport material on a conductive base.

SOLUTION: A photosensitive layer formed on a conductive base contains one furane or thiophene derivative represented by the formula as a charge transport material. In the formula A represents hydrogen atom, a substituted or non-substituted alkyl group, or a substituted or non-substituted aromatic group. R1, R2 represent hydrogen atom, a halogen atom, a substituted or non-substituted alkyl group, an alkoxy group, an alkylamino group, a nitro group, a cyano group, a substituted or non-substituted aromatic group, or a substituted or non-substituted heterocyclic group, R3, R4 represent hydrogen atom, a halogen atom, or a substituted or non-substituted alkyl group or aromatic group, and R5, R6 represent a cyano group or a alkoxy carbonyl group. X represents oxygen atom or sulfur atom.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

This Page Blank (uspto)

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2997735

[Date of registration] 05.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-73937

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 1 6		G 0 3 G 5/06	3 1 6 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平9-43170

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月27日

(31) 優先権主張番号 特願平8-184261

(32) 優先日 平8(1996) 6月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005234
富士電機株式会社
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 黒田 昌美
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内

(72) 発明者 筒井 綾子
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内

(72) 発明者 富内 芳昌
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 本多 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用感光体

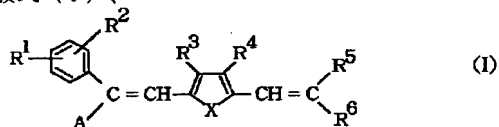
(57) 【要約】

【課題】 高感度で、実際の画像形成装置に搭載した際に、長時間の連続使用に耐え得るような繰り返し安定性に優れ、また正帯電でも使用可能な高感度で電気特性の優れた複写機用およびプリンター用の電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 導電性基体上に形成された感光層が特定のフランまたはチオフェン誘導体のうち少なくとも一種を電荷輸送物質として含む電子写真用感光体である。

【特許請求の範囲】

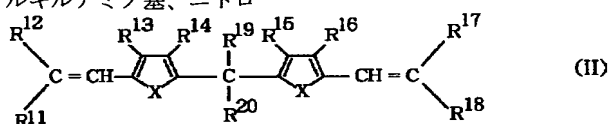
【請求項1】 導電性基体上に形成された感光層が下記一般式 (I)、



(式中、Aは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、R¹及びR²は、夫々水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ニトロ

基、シアノ基、置換もしくは無置換の芳香族基、または置換もしくは無置換の複素環基、R³及びR⁴は、夫々水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基、R⁵及びR⁶は夫々シアノ基またはアルコキシカルボニル基、Xは酸素原子または硫黄原子を表わす。)で示されるフランまたはチオフェン誘導体のうち少なくとも一種を電荷輸送物質として含むことを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項2】 導電性基体上に形成された感光層が下記一般式 (II)、



(式中、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は、夫々水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、または置換もしくは無置換の複素環基、R¹⁹およびR²⁰は、夫々水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を表わし、あるいはR¹⁹およびR²⁰で環を形成してもよく、またR¹¹、R¹²、R¹⁷及びR¹⁸は夫々シアノ基またはアルコキシカルボニル基、Xは酸素原子または硫黄原子を表わす。)で示されるフランまたはチオフェン誘導体のうち少なくとも一種を電荷輸送物質として含むことを特徴とする電子写真用感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真用感光体に関し、詳しくは感光層に用いられる電荷輸送物質の改良に係る、電子写真方式のプリンター、複写機などに用いられる電子写真用感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より電子写真方式のプリンター、ファクシミリ、デジタル複写機、アナログ複写機に用いられる電子写真用感光体(以下感光体とも称する)の感光材料としてはセレンまたはセレン合金などの無機光導電性物質、酸化亜鉛あるいは硫化カドミウムなどの無機光導電性物質を樹脂結着剤中に分散させたもの、ポリ-N-ビニルカルバゾールまたはポリビニルアントラセンなどの有機光導電性物質、フタロシアニン化合物あるいはビスアゾ化合物などの有機光導電性物質を樹脂結着剤中に分散させたものや真空蒸着させたものなどが利用されている。

【0003】また、感光体には暗所で表面電荷を保持する機能、光を受容して電荷を発生する機能、同じく光を受容して電荷を輸送する機能とが必要であるが、一つの

層でこれらの機能をあわせもったいわゆる単層型感光体と、主として電荷発生に寄与する層と暗所での表面電荷の保持と光を受容時の電荷輸送に寄与する層とに機能分離した層とを積層したいわゆる積層型感光体がある。これらの感光体を用いた電子写真法による画像形成には、例えば、カールソンプロセスが適用される。この方式での画像形成は、暗所での感光体へのコロナ放電による帯電、帯電された感光体表面上への原稿の文字や絵などの静電潜像の形成、形成された静電潜像のトナーによる現像、現像されたトナー像の紙などの支持体への定着により行なわれ、トナー像転写後の感光体は除電、残留トナーの除去、光除電などを行なった後、再使用に供される。

【0004】かかるカールソンプロセスを用いた電子写真装置には各種の画像形成プロセスが採用されている。帯電プロセスには金属ワイヤーを用いたコロトロン方式やスコロトロン方式、帯電ブラシや帯電ローラーを用いた接触帯電方式が、現像プロセスには、2成分現像方式、非磁性1成分現像方式、磁性1成分現像方式等が適用されている。

【0005】近年、可とう性、熱安定性、膜形成性などの利点により、有機材料を用いた電子写真用感光体の実用化されてきている。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと2,4,7-トリニトロフルオレノン-9-オンとからなる感光体(米国特許第3484237号明細書に記載)、有機顔料を主成分とする感光体(特開昭47-37543号公報に記載)、染料と樹脂とからなる共晶錯体を主成分とする感光体(特開昭47-10785号公報に記載)などである。現在、かかる有機材料を用いた電子写真用感光体としては無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニン等の金属フタロシアニン、アゾ化合物等を樹脂バインダからなる電荷発生層、およびヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ジアミン化合

物、ブタジエン化合物等と樹脂バインダからなる電荷輸送層を積層してなる機能分離型積層構造のものが主流となっている。

【0006】ところが、導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を順に形成したもので、電子供与性である電荷輸送物質の性質上正孔移動型となり感光体表面を負帯電したときに感度を有する負帯電の積層型感光体では、正帯電に比べ帯電時に用いるコロナ放電が不安定であり、またオゾンや窒素酸化物などを発生し、感光体表面に吸着して物理的、化学的劣化を引き起こしやすく、さらに環境を悪化するという問題がある。このような点から、感光体としては負帯電型感光体よりも使用条件の自由度の大きい正帯電型感光体の方がその適用範囲は広く有利である。

【0007】そこで、正帯電で使用するための感光体が種々提案されている。例えば、電荷発生物質と電荷輸送物質を同時に樹脂バインダに分散させて、単層の感光層として使用する方法が提案され一部実用化されている。しかし、高速機に適用するには感度が充分でなく、また繰り返し特性などの点からもさらに改良が必要である。また、高感度化を目的として機能分離型の積層構造とするため、電荷輸送層上に電荷発生層を積層して感光体を形成し、正帯電で使用方法が考えられる。しかし、この方式では電荷発生層が表面に形成されるため、コロナ放電、光照射、機械的摩耗等により、繰り返し使用時の安定性などに問題がある。この場合、電荷発生層の上にさらに保護層を設けることも提案されているが、この方法では、機械的摩耗は改善されるものの、感度など電気特性が低下する、などの問題がある。

【0008】さらに、電荷発生層上に電荷輸送層を積層して感光体を形成する方法も提案されている。電荷輸送物質として、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレンなどが知られているが、この物質は発癌性があり、安全上問題がある。その他、シアノ化合物、キノン系化合物などが特開昭50-131941号、特開平6-59483号、特開平6-123986号の各公報などにより提案されているが、実用化に充分な電子輸送能を有する化合物が得られていないのが実状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、有機材料は無機材料にない多くの長所を持つが、また同時に電子写真用感光体に要求されるすべての特性を十分に満足するものが得られていないのが現状であり、高感度でかつ、電子写真装置に搭載して、実使用に供する際に、長時間の連続使用に伴う特性変動の少ない感光体の製品化が強く望まれている。特に、上記した各種画像形成プロセスを具備した各種の電子写真装置に対して、長時間の連続使用に充分に耐えうるだけの裕度をもった感光体へ

の市場要求が強まっている。これまで実用化されてきた積層型有機感光体は、電気特性的に光感度が不十分であったり、実用条件で長時間使用すると、帯電電位の低下や残電電位の上昇、感度の低下等の問題が発生する等、様々の解決すべき問題点を抱えており、未だ全ての要求性能を満足しうる技術は確立されていないというのが現状である。

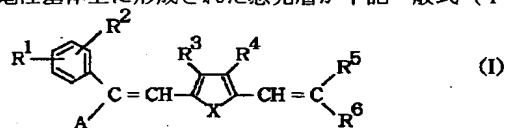
【0010】そこで本発明の目的は、高感度で、実際の画像形成装置に搭載した際に、長時間の連続使用に耐え得るような繰り返し安定性に優れた感光体、特に、前述した、コトロン方式、スコトロン方式ならびに、帯電ブラシや帯電ローラー等を用いた接触帯電方式等の各種帯電プロセス、さらには2成分現像方式、非磁性1成分現像方式、磁性1成分現像方式等の各種現像プロセスを有する種々の電子写真装置に対応可能な裕度をもった感光体を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、正帯電で使用可能な高感度で電気特性の優れた複写機用およびプリンター用の電子写真感光体を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、電子写真用感光体の感光層に特定のフランまたはチオフェン誘導体のうち少なくとも一種を電荷輸送物質として含めることによって上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

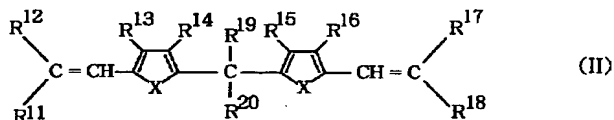
【0013】すなわち、本発明の電子写真用感光体は、導電性基体上に形成された感光層が下記一般式(I)、



(式中、Aは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、R¹及びR²は、夫々水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、置換もしくは無置換の芳香族基、または置換もしくは無置換の複素環基、R³及びR⁴は、夫々水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基、R⁵及びR⁶は夫々シアノ基またはアルコキシカルボニル基、Xは酸素原子または硫黄原子を表わす。)で示されるフランまたはチオフェン誘導体のうち少なくとも一種を電荷輸送物質として含むことを特徴とするものである。

【0014】また、本発明の他の電子写真用感光体は、導電性基体上に形成された感光層が下記一般式(I)

6



(式中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、夫々水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、置換もしくは無置換の複素環基、 R^{19} および R^{20} は、夫々水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基を表わし、あるいは R^{19} および R^{20} で環を形成してもよく、また R^{11} 、 R^{12} 、 R^{17} 及び R^{18} はシアノ基またはアルコキシカルボニル基、 X は酸素原子または硫黄原子を表わす。) で示されるフランまたはチオフェン誘導体のうち少なくとも一種を電荷輸送物質として含むことを特徴とするものである。

【0015】上記（I）式中のAは、好ましくは水素原子、炭素数1～8のアルキル基、無置換のフェニル基、無置換のビフェニル基、無置換のナフチル基、ハロゲン原子で置換されたフェニル基、炭素数1～8のアルキル基で置換されたフェニル基、または炭素数1～8のアルキルアミノ基で置換されたフェニル基である。

【0016】また、上記（I）式中の R^1 および R^2 におけるアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基は、好ましくは炭素数1～8のものである。

【0017】さらに、上記式 (II) 中の $R^{13} \sim R^{16}$ におけるアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基は、好ましくは炭素数 1~8 のものである。

【００１８】従来、前記一般式（Ⅰ）または（Ⅱ）で示されるフランまたはチオフェン誘導体を感光層に用いた電子写真用感光体の例は知られていない。本発明者らは、前記目的を達成するために各種有機材料について鋭意検討し、これらフランまたはチオフェン誘導体につい

て数多くの実験を行った結果、その技術的解明は未だ十分なされてはいないが、以下のような知見を得るに至った。

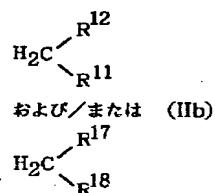
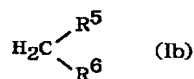
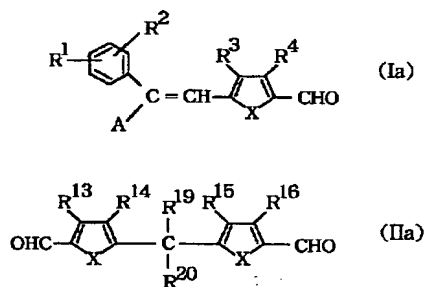
【0019】前述した各種画像形成プロセスを具備した各種電子写真装置で繰り返し使用するにあたり、高感度でかつ長期の使用を経ても電位特性あるいは感度特性の経時変化のない感光体特性を示す。即ち、前記前記一般式（I）または（II）で示される特定の骨格を有するフランまたはチオフェン誘導体を用いる系に添加することで、卓越した感光体特性の安定化を実現することができる。

【0020】また、かかるフランまたはチオフェン誘導体を電荷輸送物質として使用することで、正帯電で使用可能な高感度で電気特性の優れた感光体が得られる。

【0021】

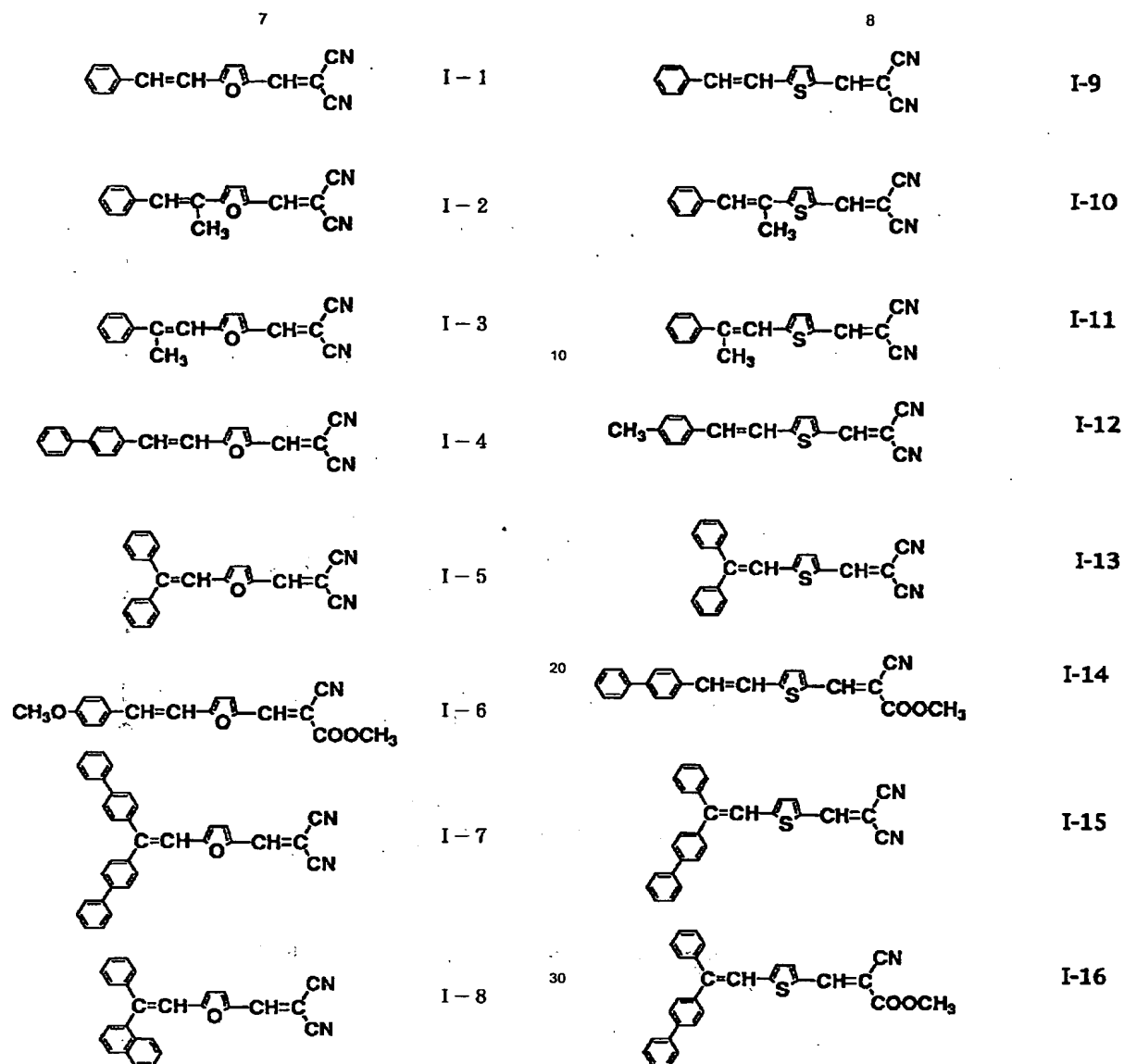
【発明の実施の形態】本発明に用いられる前記一般式（I）及び（II）で示されるフランまたはチオフェン誘導体は、通常の方法により合成することができる。すなわち、前記一般式（I）で示される化合物は下記構造式（Ia）で表されるアルデヒド類と、下記構造式（Ib）で示される試薬とを、また前記一般式の（IIa）で示される化合物は下記構造式（V）で表されるアルデヒド類と、下記構造式（IIb）で示される試薬とを、夫々アルカリ存在下、適当な有機溶媒、例えば、ベンゼン、トルエンなどの中で反応させることにより、容易に合成することができる。

【0022】



こうして得られる前記一般式 (I) 及び (II) で示されるフランまたはチオフェン誘導体の具体例を例示すると次の通りである。

【 0 0 2 3 】

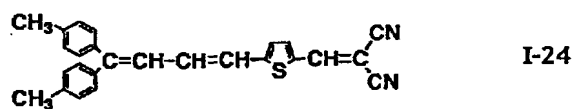
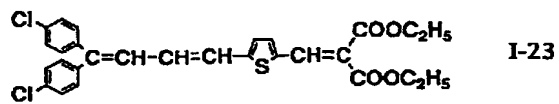
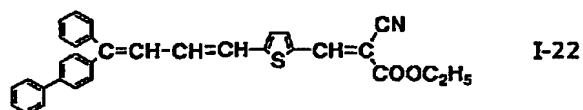
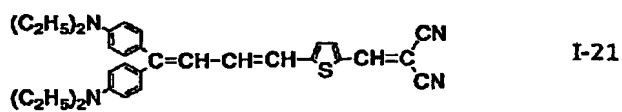
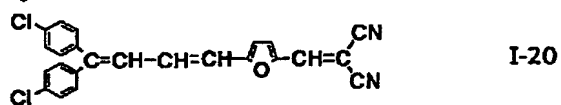
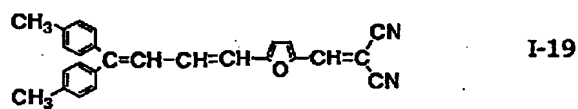
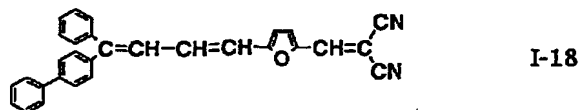
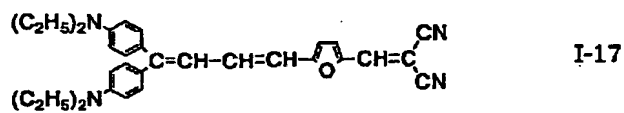


【0024】

【0025】

9

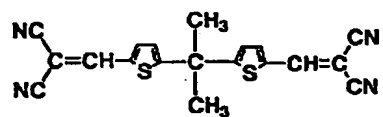
10



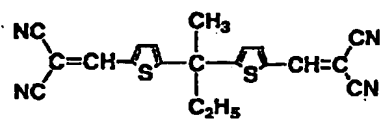
【 0 0 2 6 】

11

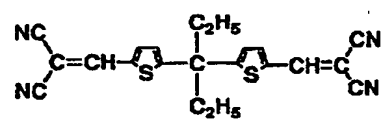
12



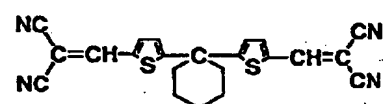
II-1



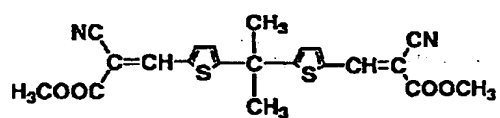
II-2



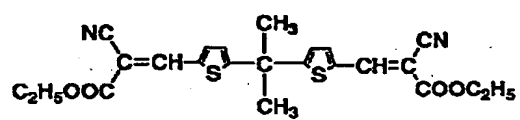
II-3



II-4



II-5



II-6

【0027】

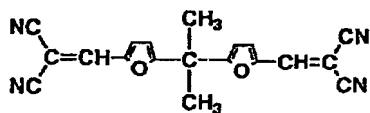
30

40

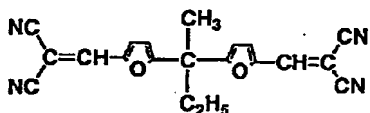
50

13

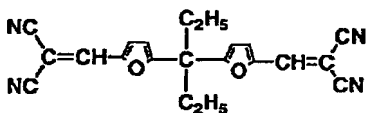
14



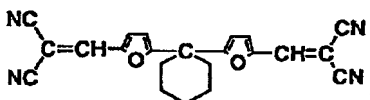
II-7



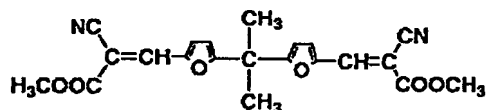
II-8



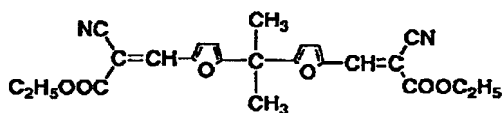
II-9



II-10



II-11



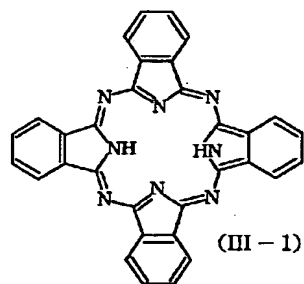
II-12

【0028】本発明において使用し得る電荷発生物質としては、具体例 (III-1) ~ (III-6) として以下に示す各種フタロシアニン化合物、(III-7) ~ (III-24) として以下に示すアゾ化合物およびこれらの誘導体を挙げることができる。また、本発明においては、前記一般式 (I) または (II) で表されるフランまたはチオフェン誘導体とともに、具体例 (IV-1) ~ (IV-12) として以下に示す各種化合物を組み合わせる用いることができる。さらに、電荷輸送層用の樹脂バインダー

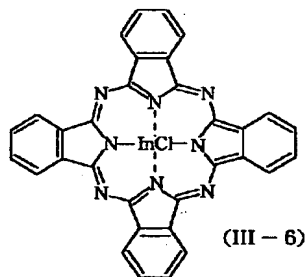
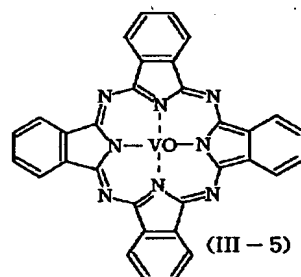
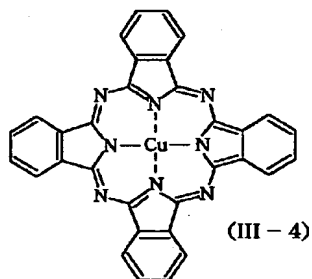
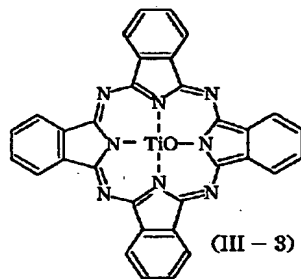
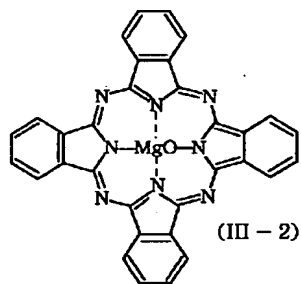
30 としては、具体例 (V-1) ~ (V-7) として以下に示す各種ポリカーボネートなどを用いることができる。さらにまた、前記感光体を使用する際に使用上障害となるオゾン劣化などを防止する目的で感光層にアミン系、フェノール系、硫黄系、亜リン酸エステル系、リン系、ベンゾピナコール系などの各種酸化防止剤を使用することができる。かかる酸化防止剤の具体例 (VI-1) ~ (VI-45) を以下に示す。

【0029】

15



16



【 0 0 3 0 】

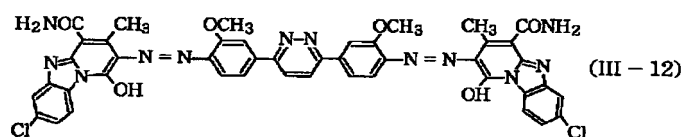
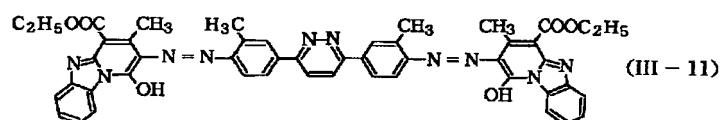
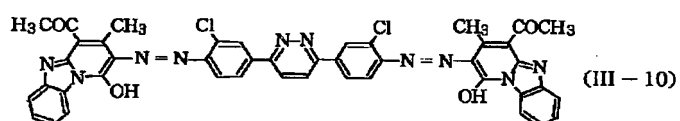
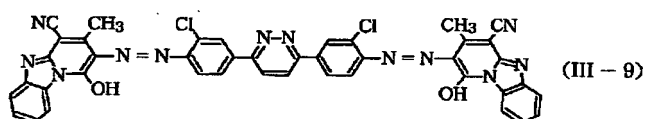
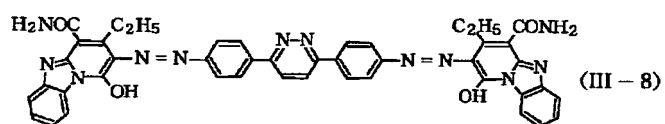
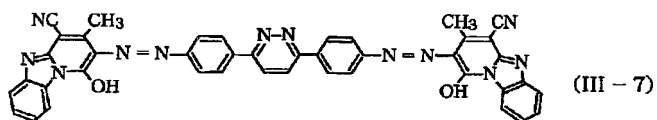
30

40

50

17

18



【0031】

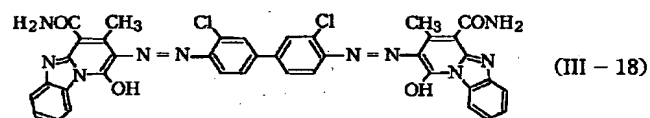
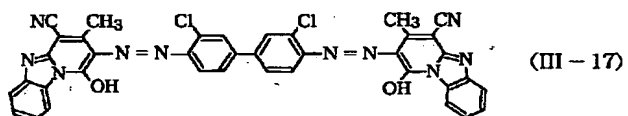
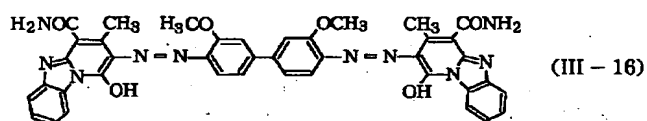
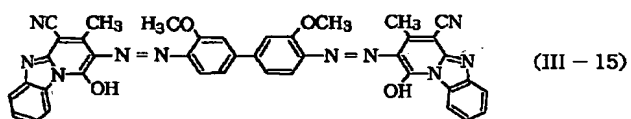
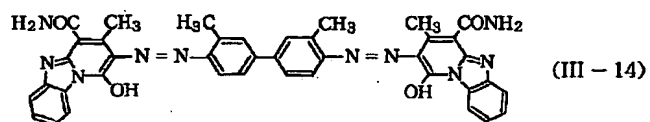
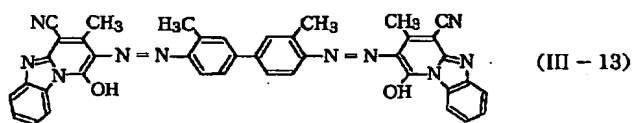
30

40

50

19

20



【0032】

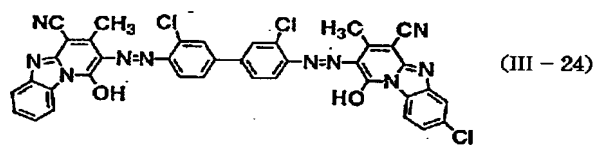
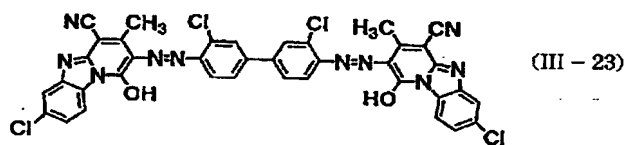
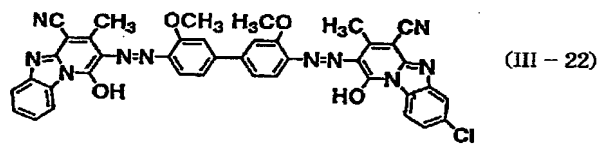
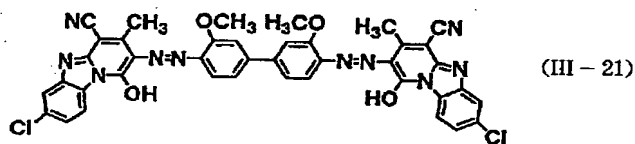
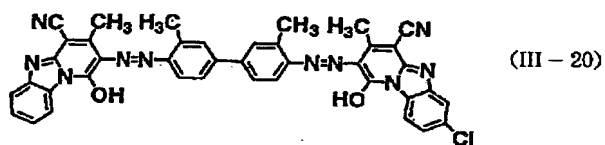
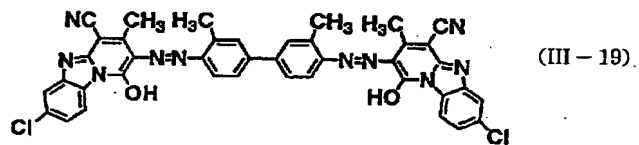
30

40

50

21

22



30

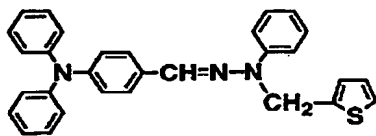
【 0 0 3 3 】

40

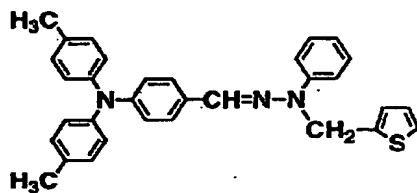
50

【0034】

23

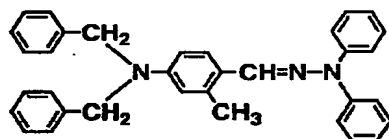


(IV-1)

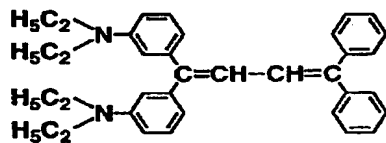


(IV-2)

10

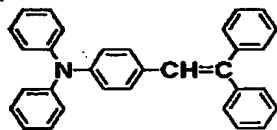


(IV-3)

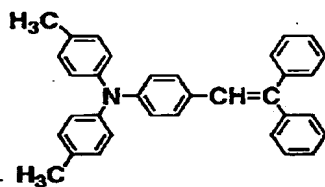


(IV-4)

20



(IV-5)



(IV-6)

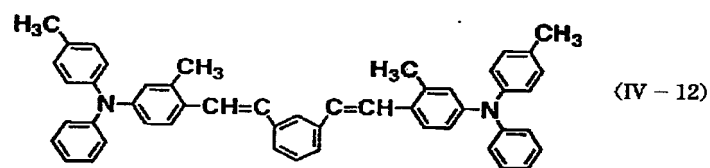
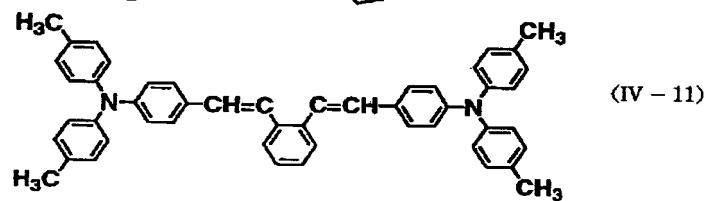
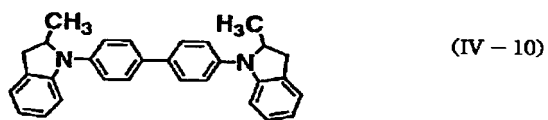
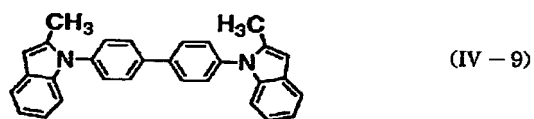
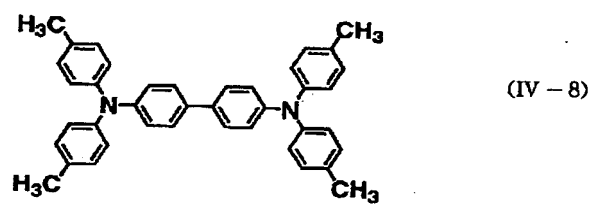
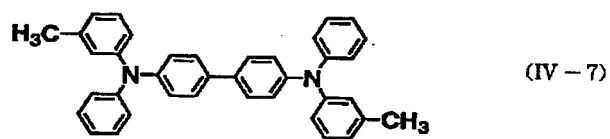
30

40

50

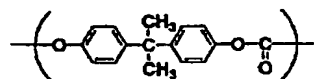
25

26



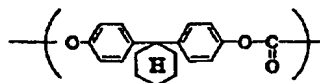
【0035】

27

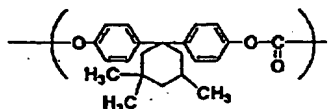


28

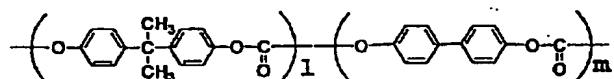
(V-1)



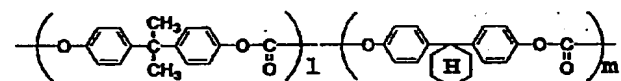
(V-2)



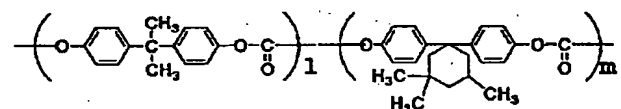
(V-3)



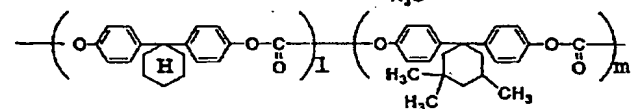
(V-4)



(V-5)

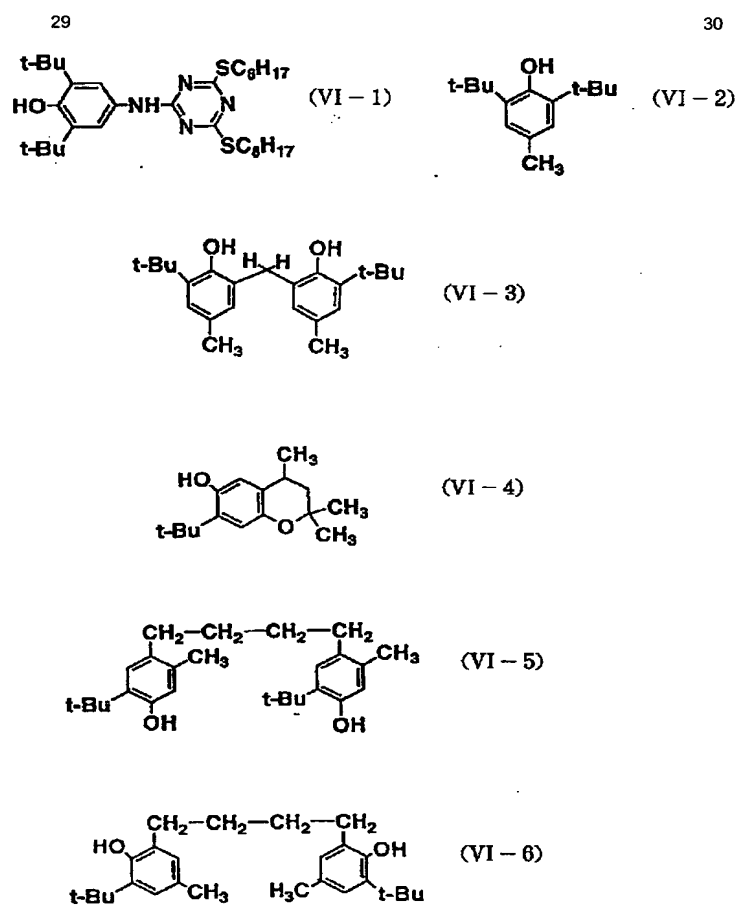


(V-6)



(V-7)

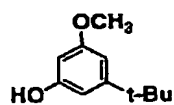
【0036】



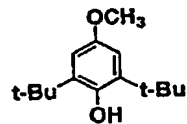
【0037】

31

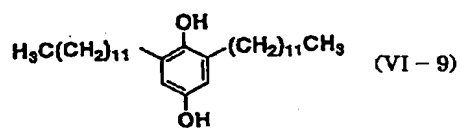
32



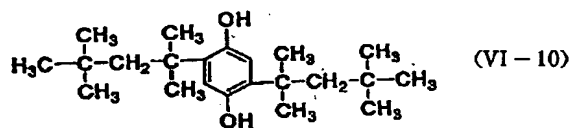
(VI-7)



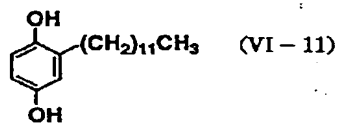
(VI-8)



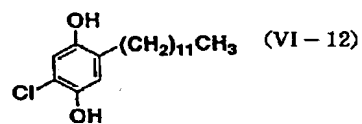
(VI-9)



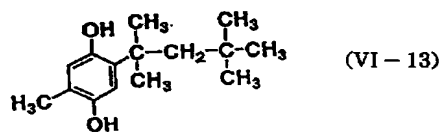
(VI-10)



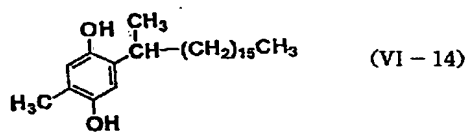
(VI-11)



(VI-12)



(VI-13)



(VI-14)

30

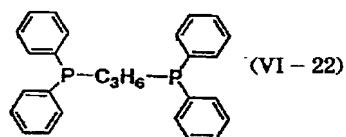
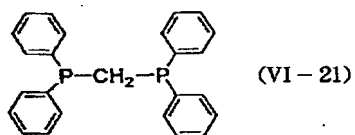
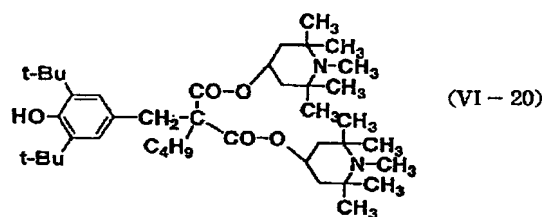
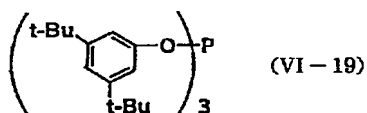
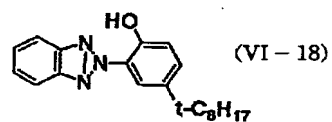
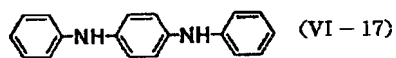
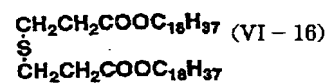
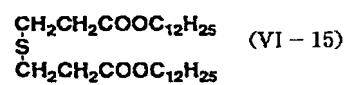
【 0 0 3 8 】

40

50

33

34



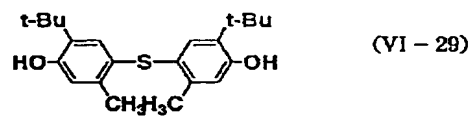
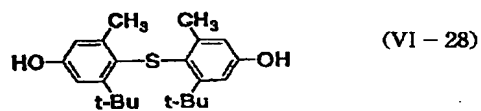
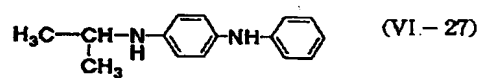
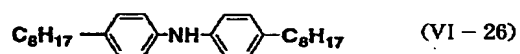
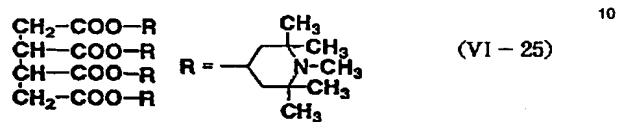
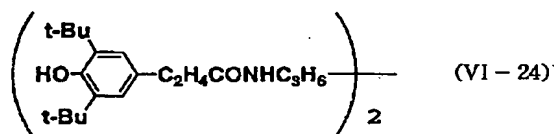
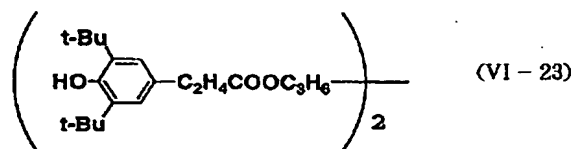
【 0 0 3 9 】

30

40

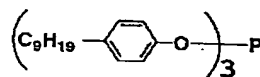
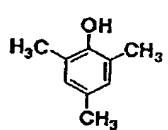
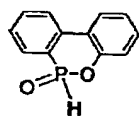
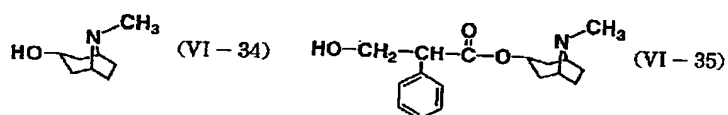
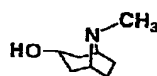
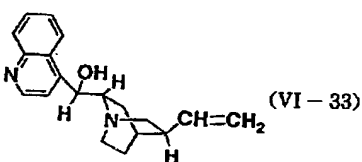
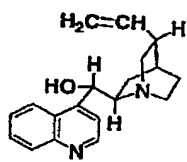
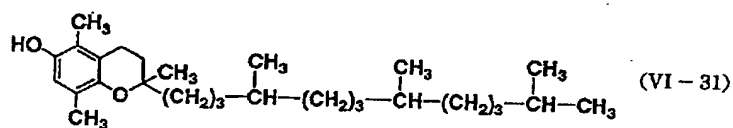
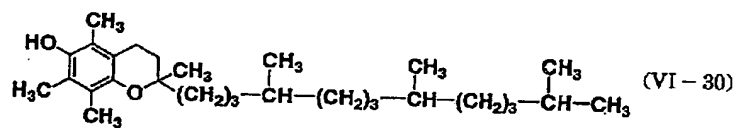
50

【0040】

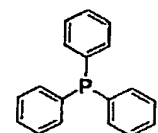
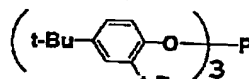
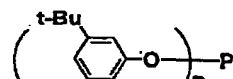
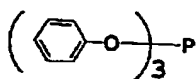


37

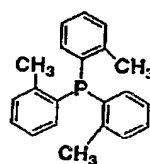
38



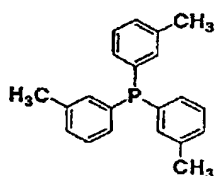
【0041】



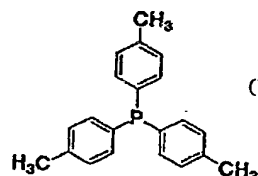
(VI-42)



(VI-43)



(VI-44)



(VI-45)

【0042】本発明の感光体は、前述の化合物を感光層中に含有させたものであり、以下にこの発明を図1～3

に示す概念的断面図に基づいて説明する。図1はこの発明の一例に係る単層型感光体を示す断面図、図2はこの

発明の他の一例に係る負帯電の積層型感光体を示す断面図、図3はこの発明のさらに他の一例に係る正帯電の積層型感光体を示す断面図である。1は導電性基体、2は感光層、3電荷発生層、4電荷輸送層、5は被覆層である。

【0043】図1は、導電性基体1上に電荷発生物質と、電荷輸送物質であるブタジエン誘導体を樹脂バインダー（結着剤）中に分散した感光層2が設けられ、また必要に応じてさらに被覆層5が設けられた感光体を示しており、通常、単層型感光体と称せられる構成である。

【0044】図2は、導電性基体1上に電荷発生物質を主体とする電荷発生層3と、電荷輸送物質であるブタジエン誘導体を含有する電荷輸送層4との積層からなる感光層2が設けられた感光体を示しており、通常、積層型感光体と称せられる構成である。

【0045】図3は、図2に示す層構成と逆の層構成となっている感光体を示している。この場合には、電荷発生層3を保護するため、さらに被覆層5を設けるのが一般的である。

【0046】図1に示す感光体は、電荷発生物質を電荷輸送物質及び樹脂バインダーを溶解した溶液中に分散せしめ、この分散液を導電性基体上に塗布することによって作製することができる。さらに必要な場合は被覆層を塗布形成することができる。

【0047】図2に示す感光体は、導電性基体上に電荷発生物質を真空蒸着するか、あるいは電荷発生物質の粒子を溶剤または樹脂バインダー中に分散して得た分散液を塗布、乾燥し、その上に電荷輸送物質及び樹脂バインダーを溶解した溶液を塗布、乾燥することにより作製することができる。

【0048】図3に示す感光体は、電荷輸送物質および樹脂結着剤を溶解した溶液を導電性基体1上に塗布、乾燥し、その上に電荷発生物質を真空蒸着するか、あるいは電荷発生物質の粒子を溶剤および結着剤樹脂バインダー中に分散させて得た分散液を塗布、乾燥し、さらに被覆層5を形成することにより作製することができる。

【0049】導電性基体1は、感光体の電極としての役目と同時に他の各層の支持体となっており、円筒状、板状、フィルム状のいずれでもよく、材質的にはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルなどの金属、あるいはガラス、樹脂などの上に導電処理を施したものをを用いることができる。かかる導電処理の表面修飾に用いられる高分子分散皮膜の材料としてはカゼイン、ポリビニルアルコール、ナイロン、ポリアミド、メラミン、セルロースなどの絶縁性高分子あるいはポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子、あるいはこれら高分子に金属酸化物粉末、低分子化合物を含有せしめたものを挙げることができる。

【0050】電荷発生層3は、前記したように電荷発生物質の粒子を樹脂バインダー中に分散させた材料を塗布

するか、あるいは、真空蒸着などの方法により形成され、光を受容して電荷を発生する。また、その電荷発生効率が高いことと同時に発生した電荷の電荷輸送層4への注入性が重要で、電場依存性が少なく、低電場でも注入の良いたことが望ましい。電荷発生物質としては、具体例(III-1)～(III-6)に示す各種フタロシアニン、(III-7)～(III-24)に示す各種アゾ化合物およびこれらの誘導体の他、チタニルフタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、キノン、インジゴ、シアニン、スクアリウム、アズレニウム、ピリウム化合物などの顔料あるいは染料や、セレンまたはセレン化合物などが用いられ、画像形成に使用される露光光源の光波長領域に応じ好適な物質を選ぶことができる。電荷発生層は電荷発生機能を有すればよいので、その膜厚は電荷発生物質の光吸収係数より決まり、一般的には5μm以下であり、好適には2μm以下である。電荷発生層は電荷発生物質を主体としてこれに電荷輸送物質などを添加して使用することも可能である。電荷発生層用の樹脂バインダーとしては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、フェノキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ホマール樹脂、セルロース樹脂、またはこれらの共重合体、およびこれらのハロゲン化物、シアノエチル化合物が単独及び混合して用いられる。

【0051】電荷輸送層4は、樹脂バインダー中に電荷輸送物質として前記一般式(I)または(II)で表されるフランまたはチオフェン誘導体を分散させた塗膜であり、暗所では絶縁体層として感光層の電荷を保持し、光受容時には電荷発生層から注入される電荷を輸送する機能を発揮する。電荷輸送材としては、具体例(IV-1)～(IV-12)に示す各種化合物を組み合わせて用いることができる。かかる電荷輸送層の膜厚は、好ましくは10～40μmである。電荷輸送用の樹脂バインダーとしては、具体例(V-1)～(V-7)に示す各種ポリカーボネートをはじめ、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリフェニレンエーテルアクリル、ポリエステル、メタクリル酸エステルの重合体および共重合体などを用いることができる。なお、得られた感光体を使用する際に使用上障害となるオゾン劣化などを防止する目的で、前記具体例(VI-1)～(VI-45)に示すようなアミン系、フェノール系、硫黄系、亜リン酸エステル系、リン系などの酸化防止剤を電荷輸送層4に含有させることも可能である。

【0052】被覆層5は、暗所ではコロナ放電の電荷を受容して保持する機能を有しており、かつ感光層が感応する光を透過する性能を有する。また、被覆層5は、露光時に光を透過して感光層に到達させ、発生した電荷の注入を受けて、表面電荷を中和消滅させる機能が必要で

ある。被覆材料としては、ポリエステル、ポリアミドなどの有機絶縁性皮膜形成材料を適用することができる。また、これら有機材料と、ガラス樹脂、SiO₂などの無機材料、さらには金属、金属酸化物などの電気抵抗を低減せしめる材料とを混合して用いることができる。被覆材料は前述のとおり電荷発生物質の光の吸収極大の波長領域において、できるだけ透明であることが望ましい。

【0053】被覆層自体の膜厚は被覆層の配合組成にも依存するが、繰り返し連続使用したとき残留電位が増大するなど悪影響が出ない範囲で任意に設定することができる。

【0054】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきより具体的に説明する。

実施例1～8

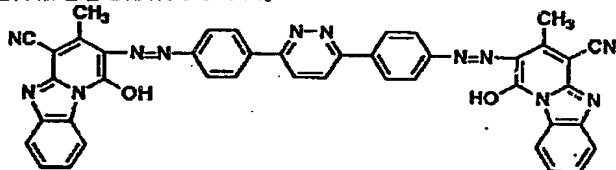
実施例1～8においては、正帯電の積層型感光体を各種作製した。

実施例1

x型無金属フタロシアニン（以下、H₂Pcと略記）200重量部と前記構造式（I-1）で示されるフラン誘導体100重量部とを、ポリエステル樹脂（商品名：パイロン200、東洋紡（株）製）100重量部とテトラヒドロフラン溶剤とともに3時間混合機により混練して塗布液を調製し、導電性基体である外径30mm、長さ260mmのアルミニウム製ドラム上に塗布して、乾燥後の膜厚が10μmになるように感光体を作製した。

【0055】実施例2

チタニルフタロシアニン（以下、TiOPcと略記）70重量部と、塩化ビニル共重合体（商品名：MR-110、日本ゼオン（株）製）30重量部とを塩化メチレンとともに3時間混合機により混練し、塗布液を調製し、導電性基体であるアルミニウム支持体上に膜厚が約1μmになるように塗布して、電荷発生層を形成せしめた。次に、前記構造式（I-5）で示されるフラン誘導体100重量部と、ポリカーボネート樹脂（商品名：PCZ-200、三菱ガス化学（株）製）100重量部と、シリコーンオイル0.1重量部とを塩化メチレンと混合し、得られた混合液を電荷発生層の上に膜厚が約10μmになるように塗布して、電荷輸送層を形成せしめた。

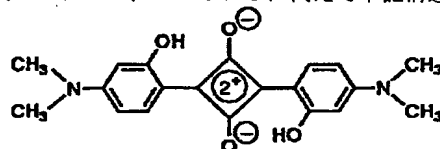


で示されるビスアゾ顔料を用い、また電荷輸送物質として前記構造式（I-5）で示されるフラン誘導体を使用し、他は実施例4と同様にして感光体を作製した。

【0062】このようにして得られた感光体の電子写真

【0056】実施例3

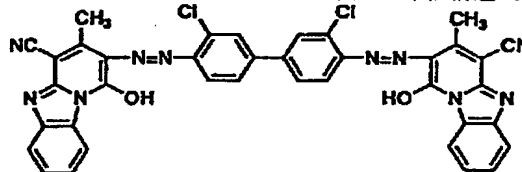
実施例2において、TiOPcに代えて下記構造式、



で示されるスクアリリウム顔料を用い、電荷輸送物質として前記構造式（I-5）に代えて前記構造式（II-4）で示されるチオフェン誘導体を使用し、他は実施例2と同様にして、感光体を作製した。

【0057】実施例4

実施例2において、TiOPcに代えて下記構造式、



で示されるビスアゾ顔料を用い、また電荷輸送物質として前記構造式（I-13）で示されるチオフェン誘導体を使用し、ポリカーボネート樹脂に具体例V-4に示す（商品名：タフゼット、出光興産（株）製）を使用する他は実施例2と同様にして感光体を作製した。

【0058】実施例5

実施例4において、電荷輸送物質として前記構造式（II-1）で示されるチオフェン誘導体を使用し、他は実施例4と同様にして感光体を作製した。

【0059】実施例6

実施例4において、電荷輸送物質として前記構造式（II-2）で示されるチオフェン誘導体を使用し、他は実施例4と同様にして感光体を作製した。

【0060】実施例7

実施例4において、電荷輸送物質として前記構造式（II-4）で示されるチオフェン誘導体を使用し、他は実施例4と同様にして感光体を作製した。

【0061】実施例8

実施例4におけるビスアゾ顔料に代えて下記構造式、

特性を測定した。暗所で+4.5kVのコロナ放電を行って感光体表面を正帯電せしめたときの初期の表面電位をV_s（V）とし、続いてコロナ放電を中止した状態で5秒間暗所保持したときの表面電位V_d（V）を測定

し、さらに続いて感光体表面に照度100ルクスの白色光を照射してVdが半分になるまでの時間(秒)を求め感度 $E_{1/2}$ ($\text{lux} \cdot \text{s}$)とした。また照度100ルクスの白色光を10秒間照射したときの表面電位を残留電位 V_r (V)とした。また、実施例1、2および3については、長波長光での高感度が期待できるので、波長780nmの単色光を用いたときの電子写真特性も同時に測定した。すなわち、Vdまでは上記と同様に測

	白色光		780nm 単色光	
	感度 $E_{1/2}$ ($\text{lux} \cdot \text{s}$)	残留電位 (V)	半減衰露光量 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	残留電位 (V)
実施例1	13.5	120	1.11	85
実施例2	6.6	40	6.9	70
実施例3	7.5	90	10.2	75
実施例4	8.8	40	—	—
実施例5	11.3	90	—	—
実施例6	9.3	70	—	—
実施例7	10.0	60	—	—
実施例8	12.8	100	—	—

【0064】実施例9～24、比較例1～5

以下の実施例および比較例においては、負帯電の積層型感光体を各種作製した。なお、以下の実施例および比較例では導電性基体としてアルミニウム製の肉厚1mm、長さ310mm、外径60mmの円筒基体を洗浄、乾燥したものを用いた。

実施例9

アルコール可溶性共重合ポリアミド樹脂(東レ(株)製CM8000)10重量部を、メタノール45重量部と塩化メチレン45重量部を混合した溶剤に溶解し、調製した樹脂皮膜塗布液を用いて上述のアルミニウム円筒基体表面上にディッピング塗布し、その後、90℃で30分間乾燥して、樹脂皮膜0.1 μm の中間層を形成した。

【0065】次にポリビニルアセタール樹脂(積水化学工業(株)製エスレックKS-1)1重量部と電荷発生物質として具体例III-17に示したビスアゾ化合物1重量部とを、メチルエチルケトン150重量部と混合し、ボールミルで48時間分散処理を行った。得られた塗布液を前述の中間層上にディッピング塗布し、その後90℃で30分間乾燥して、樹脂皮膜0.2 μm の電荷発生層を形成した。

【0066】電荷輸送物質として具体例IV-1に示したヒドラゾン化合物50重量部、具体例IV-2に示したヒドラゾン化合物50重量部、具体例V-4に示したビスフェノールA型-ビフェニル共重合ポリカーボネート(出光興産(株)製商品名タフゼット)100重量部、具体例VI-2に示したヒンダードフェノール系化合物5重量部、および具体例I-1に示したフラン誘導体1重量部をジクロロメタン700重量部に溶解し電荷輸送塗布液を調製した。これを前述と同様の方法で電荷発生層

定し、次に白色光の代わりに1 μW の単色光(780nm)を照射して半減衰露光量($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)を求め、また、この光を10秒間感光体表面に照射したときの残留電位 V_r (V)を測定した。測定結果を下記の表1に示す。

【0063】

【表1】

20 上に塗布後、90℃で30分間乾燥して、膜厚20 μm の電荷輸送層を作製した。

【0067】実施例10

実施例9のフラン誘導体を前記化合物I-5で示されるフラン誘導体に代えて実施例9と同様に感光体を作製した。

【0068】実施例11

実施例9のフラン誘導体を前記化合物I-9で示されるチオフェン誘導体に代えて実施例9と同様に感光体を作製した。

30 【0069】実施例12

実施例9のフラン誘導体を前記化合物I-16で示されるチオフェン誘導体に代えて実施例9と同様に感光体を作製した。

【0070】実施例13

実施例9のフラン誘導体を前記化合物II-1で示されるチオフェン誘導体に代えて実施例9と同様に感光体を作製した。

【0071】実施例14

40 実施例9のフラン誘導体を前記化合物II-4で示されるチオフェン誘導体に代えて実施例9と同様に感光体を作製した。

【0072】実施例15

実施例9のフラン誘導体を前記化合物II-7で示されるチオフェン誘導体に代えて実施例9と同様に感光体を作製した。

【0073】実施例16

実施例9のフラン誘導体を前記化合物II-10で示されるチオフェン誘導体に代えて実施例9と同様に感光体を作製した。

50 【0074】実施例17

実施例9の電荷発生物質を前記化合物III-7で示されるビスアゾ化合物に代えて実施例9と同様に感光体を作製した。

【0075】実施例18

実施例9の電荷発生物質を前記化合物III-24で示されるビスアゾ化合物に代えて実施例9と同様に感光体を作製した。

【0076】実施例19

実施例9の電荷輸送物質を前記化合物IV-3で示されるヒドラゾン化合物50重量部と前記化合物IV-4で示される

【0077】実施例20

実施例9の電荷輸送物質を前記化合物IV-10で示されるジアミン化合物50重量部と、前記化合物IV-11で示されるジスチルル化合物50重量部に代えて、実施例9と同様に感光体を作製した。

【0078】実施例21

実施例9の電荷輸送層の樹脂を前記化合物V-2で示されるポリカーボネート樹脂に代えて、実施例9と同様に感光体を作製した。

【0079】実施例22

実施例9の電荷輸送層の樹脂を前記化合物V-6で示されるポリカーボネート樹脂に代えて、実施例9と同様に感光体を作製した。

【0080】実施例23

実施例9の電荷輸送層への添加剤として前記化合物VI-30で示される化合物に代えて、実施例9と同様に感光体を作製した。

【0081】実施例24

実施例9の電荷輸送層への添加剤として前記化合物VI-37で示される化合物に代えて、実施例9と同様に感光体を作製した。

【0082】比較例1

実施例9のフラン誘導体を電荷輸送層に含有せしめない他は実施例9と同様にして感光体を作製した。

【0083】比較例2

実施例17のフラン誘導体を電荷輸送層に含有せしめない他は実施例17と同様にして感光体を作製した。

【0084】比較例3

実施例19のフラン誘導体を電荷輸送層に含有せしめない他は実施例19と同様にして感光体を作製した。

【0085】比較例4

実施例21のフラン誘導体を電荷輸送層に含有せしめない他は実施例21と同様にして感光体を作製した。

【0086】比較例5

実施例23のフラン誘導体を電荷輸送層に含有せしめない他は実施例23と同様にして感光体を作製した。

【0087】上述の実施例と比較例で作製した感光体の電子写真特性を下記の方法で評価した。電子写真特性は川口電気製静電記録紙試験装置「SP-428」を用いて測定した。感光体に暗所で-6.0kVのコロナ放電を10秒間行つて感光体表面を負帯電せしめ、続いてコロナ放電を中止した状態で5秒間暗所保持したときの表面電位を測定し、5秒後の表面電位の保持率を求めた。さらに続いて感光体表面に照度が2ルクスの白色光を照射して表面電位が半分になるまでの時間(s)を求め半減衰露光量 $E_{1/2}$ (lux・s)とした実施例9～24と比較例1～5で作製した感光体の電子写真特性を評価した。

【0088】また、連続使用時における電位変動を評価する目的で、スコトロロン方式の帯電プロセス、および2成分現像方式を有するアナログ複写機にて、帯電機構・露光機構・除電機構の出力を固定した。そして、各種感光体を搭載し、常温常湿(20℃、60RH)の雰囲気中でA3用紙5万枚のランニング試験を行い、ランニング開始時および終了時の白紙電位(Vw)と黒紙電位(Vb)を測定することにより、ランニングに伴う各電位変化量(ΔV_w , ΔV_b)を得た。これらの結果を以下の表2に示す。

【0089】

【表2】

試料	フランまたはチオフェン誘導体	電荷発生物質	電荷輸送物質		電荷輸送物質結着樹脂	添加剤	5秒後保持率VK5 (%)	半減露光量 (lux. s)	ランニング試験結果			
									初期電位		変化量	
									Vw (V)	Vb (V)	ΔV_w (V)	ΔV_b (V)
実施例9	I-12	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	98.9	0.90	-47	-605	3	-2
実施例10	I-16	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	98.0	0.99	-45	-603	3	-1
実施例11	I-2	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	95.6	1.02	-45	-605	0	-3
実施例12	I-4	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.5	0.99	-44	-603	5	0
実施例13	II-2	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	97.0	0.89	-48	-604	4	2
実施例14	II-6	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	95.9	0.60	-47	-605	0	-3
実施例15	II-10	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	95.2	0.90	-45	-607	3	-3
実施例16	II-11	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.2	1.02	-45	-605	0	-1
実施例17	I-12	III-7	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.8	0.95	-45	-607	5	-3
実施例18	I-12	III-24	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.7	0.92	-45	-606	4	-1
実施例19	I-12	III-17	IV-3	IV-4	V-4	VI-2	97.2	0.90	-45	-605	2	-4
実施例20	I-12	III-17	IV-10	IV-11	V-4	VI-2	96.5	0.96	-45	-607	5	0
実施例21	I-12	III-17	IV-1	IV-2	V-2	VI-2	97.4	1.02	-45	-605	4	-3
実施例22	I-12	III-17	IV-1	IV-2	V-6	VI-2	95.8	1.00	-45	-607	2	-5
実施例23	I-12	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-30	95.6	0.95	-45	-605	-1	-1
実施例24	I-12	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-37	97.8	0.98	-45	-605	2	-2
比較例1	-	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.0	0.99	-45	-610	82	-26
比較例2	-	III-7	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	97.0	0.95	-46	-608	55	-19
比較例3	-	III-17	IV-3	IV-4	V-4	VI-2	95.5	1.03	-45	-605	59	-28
比較例4	-	III-17	IV-1	IV-2	V-2	VI-2	97.4	1.03	-44	-609	76	-16
比較例5	-	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-30	95.2	1.01	-45	-605	93	-18

【0090】実施例9～24と比較例1～5の結果から明らかなように、一般式(I)または(II)で示されるフラン誘導体またはチオフェン誘導体を添加しないで作製した感光体は、実機でのランニング試験による電位変動が大きく、感光体特性に優れているとは言いがたい。さらに、実施例9と実施例17、18の比較から、電荷発生物質を代えても安定した感光体特性を示すこと、また、実施例18、20から電荷輸送物質を、また実施例21、22と、実施例23、24とから夫々電荷輸送層の結着樹脂や酸化防止剤を代えたときにも、その効果が得られることから、種々の材料系で広く使用が可能なのがわかる。

【0091】また、上記の実施例に示した、アゾ化合物を用いたアナログ複写機感光体の場合のみならず、前記(III-1)～(III-6)に示した無金属フタロシアニンやチタニルフタロシアニンを用いたプリンタ用、デジタル複写機用、ファクシミリ用の感光体においても、本発明におけるフラン誘導体またはチオフェン誘導体を電荷輸送層に含有させることにより、実際のプリンタ、デジタル複写機、ファクシミリに搭載した場合にも、同様な効果が得られた。

【0092】さらには、実施例9～24では、スコロト

ロン方式ならびに2成分現像方式を有する複写機を代表例として取り上げたが、前述したように、コロトロン方式、帯電ブラシ方式、帯電ローラー方式の各種帯電プロセス、および1成分現像方式を具備した各種アナログ複写機、デジタル複写機、プリンタ、ファクシミリ装置へ適用した結果、同様に本発明におけるフラン誘導体またはチオフェン誘導体を電荷輸送層に添加した感光体にて、すぐれた繰り返し安定性を示した。

【0093】

【発明の効果】本発明の感光体においては、導電性基体上に電荷輸送物質として前記一般式(I)または(II)で示されるラン誘導体またはチオフェン誘導体を用いることにより、電子写真用プロセス内で繰り返し使用することにより、高感度でかつ長期に亘連続使用での特性安定性に優れた効果を奏する。また、正帯電においても高感度で電気特性の優れた感光体を得ることができる。これらの場合、電荷発生物質は露光光源の種類に応じて好適な物質を選ぶことができ、例えばフタロシアニン化合物、スクアリリウム化合物またはある種のビスアゾ化合物などを用いて、複写機や半導体レーザープリンターに使用可能な感光体を得ることができる。さらに必要に応じて表面に被覆層を設置して耐久性を向上することが可

能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一例としての単層型感光体を示す概念的断面図である。

【図 2】 本発明の他の例としての正帯電の積層型感光体を示す概念的断面図である。

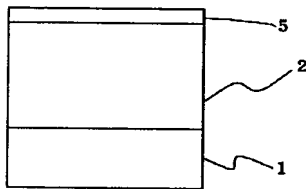
【図 3】 本発明の他の例としての負帯電の積層型感光体を示す概念的断面図である。

を示す概念的断面図である。

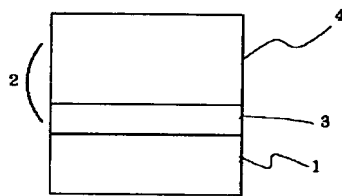
【符号の説明】

- 1 導電性基体
- 2 感光層
- 3 電荷発生層
- 4 電荷輸送層
- 5 被覆層

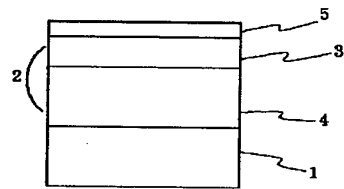
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 川手 健司
神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号
富士電機株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)